ÄNDERUNG DER BRECHUNGSEXPONENTEN MIT DER TEMPERATUR IM ULTRAROT BEI STEINSALZ, SYLVIN UND FLUORIT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

VON

E. LIEBREICH
AUS WESTEND BEI BERLIN.

TAG DER PROMOTION: 1. AUGUST 1910.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1910.

224

Referenten:

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Planck.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

DEM ANDENKEN

MEINES VATERS

UND

GROSSVATERS

Einleitung.

Es ist eine seit den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannte Tatsache, daß Temperaturveränderungen die optischen Eigenschaften sowohl von festen isotropen Körpern[1]) als auch von Flüssigkeiten[2]) zu ändern vermögen. Eine Reihe von Forschern haben sich in der Folge mit dem Studium dieser Tatsachen und speziell mit der Feststellung der Veränderlichkeit des Brechungsexponenten mit der Temperatur befaßt. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete begnügten sich mit der Aufstellung von Tatsachen, ohne eine Erklärung der Resultate zu geben, die sich teilweise untereinander zu widersprechen schienen; man fand nämlich bei den Gläsern einen positiven Temperaturkoeffizienten, bei den meisten Kristallen hingegen einen negativen. Auch war dies merkwürdige Verhalten der untersuchten Substanzen sowohl qualitativ als quantitativ im Widerspruch zu den Beziehungen zwischen Brechungsindex und Dichte. Erst Hr. Pulfrich[3]) gab eine bis jetzt im wesentlichen nicht widersprochene Erklärung des optischen Verhaltens der durchsichtigen Körper unter dem Einfluß von Temperaturänderungen. Er wies nämlich nach, daß die Temperaturkoeffizienten aller von ihm untersuchten Substanzen (die verschiedensten Gläser, Flußspat, Kalkspat, Quarz, Steinsalz und Sylvin) im sichtbaren Gebiet, nach den langen Wellen zu, also von violett zu rot, arithmetisch abnehmen, ganz gleich, ob sie an und für sich positiv oder negativ sind. Die Verschiedenheit des Vorzeichens der Temperaturkoeffizienten erklärte er ferner durch „eine neben der

1) F. Rudberg, Pogg. Ann. **26.** p. 291. 1832.
2) D. Brewster, Optics. London 1831.
3) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 609. 1892.

Volumänderung herlaufende Vergrößerung des Absorptionsvermögens im blauen und ultrablauen Teile des Spektrums". „Die beiden Ursachen sind in ihren Wirkungen einander entgegengesetzt, die Abnahme der Dichte vermindert den Index, die sich steigernde Absorption im Blau erhöht denselben wieder; je nachdem nun die eine oder die andere der beiden Wirkungen überwiegt, haben wir es mit einer Abnahme oder mit einer Zunahme des Brechungsindex zu tun; wenn die beiden Wirkungen sich gerade aufheben, bleibt der Brechungsindex anscheinend ganz befreit von dem Einfluß der Temperatur."

In den folgenden Jahren erfuhr die Arbeit des Hrn. Pulfrich wertvolle Ergänzungen. Hr. Reed[1]) dehnte die Messungen im sichtbaren Gebiet bis zu Temperaturen von mehr als 300° C. aus und Hr. Micheli[2]) ermittelte durch spektralphotographische Aufnahmen die Temperaturkoeffizienten von Kalkspat, Quarz, Flußspat und Steinsalz bis zu 0,2 μ hinab. Die Arbeit des Hrn. Reed ergab, daß die absoluten Werte der Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Erwärmung steigen, die des Hrn. Micheli, daß für alle von ihm beobachteten Substanzen die Temperaturkoeffizienten nach den kurzen Wellen hin in zunehmendem Maße arithmetisch ansteigen. Auch Hr. Martens[3]) brachte eine Ergänzung zu dem bisher Bekannten, indem er den Temperaturkoeffizienten von amorphem Quarz bestimmte.

Außer diesen Arbeiten, die sich mit der direkten Bestimmung der Veränderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur befassen, hatte die Arbeit des Hrn. Pulfrich eine Reihe von anderen Arbeiten zur Folge, die durch Studium der Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen die Richtigkeit der Pulfrichschen Anschauung nachprüften, daß nämlich das Absorptionsvermögen durch Steigerung der Temperatur vergrößert werden solle. In dieser Richtung scheint die Ansicht des Hrn. Pulfrich allerdings eine Modifikation erfahren zu müssen. Nach Hrn. Koenigsberger[4]) ist es nämlich wahrscheinlich, daß bei den festen selektiv absorbierenden Körpern

1) A. Reed, Wied. Ann. 65. p. 707. 1898.
2) F. J. Micheli, Ann. d. Phys. 7. p. 772. 1902.
3) F. F. Martens, Verh. d. Phys. Ges. 1904. p. 308.
4) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 4. p. 796. 1901.

nur eine Verschiebung — eventuell eine Verbreiterung — der Absorptionskurven nach größeren Wellenlängen infolge von Temperaturerhöhung eintritt, während die Größe der maximalen Absorption sich nicht zu ändern scheint. Doch ist die Frage noch immer nicht mit genügender Sicherheit entschieden. Auch die Arbeit von Hrn. Houston[1]) scheint wenigstens den ersten Teil der Ergebnisse des Hrn. Koenigsberger zu bekräftigen.

Ob bei den Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten auch das ultrarote Absorptionsgebiet eine Rolle spielt, und wie weit sich der Einfluß der Verrückung des ultravioletten Absorptionsgebietes mit der Temperatur auch noch bis zu den längeren Wellen hin erstreckt, ist bisher noch nicht festgestellt worden. Die vorliegende Arbeit mag vielleicht hierüber Aufschluß bringen, indem sie Angaben über die Veränderungen der Brechungsexponenten von Steinsalz, Sylvin und Flußspat mit der Temperatur im ultraroten Gebiet bis zu 9 μ bringt. Die Kenntnis dieser Zahlen ist auch von praktischem Interesse, da sich schon längst die Notwendigkeit herausgestellt hat, bei der Wellenlängenmessung mit Kristallprismen die Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur zu berücksichtigen; erst die Kenntnis der Temperaturkoeffizienten ermöglicht einen genauen Vergleich der von verschiedenen Beobachtern ermittelten Brechungsexponenten.

Versuchsanordnung.

Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens, dem ich auch die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke, wurde zu den Messungen im ultraroten Gebiete eine Methode angewendet, die den Vorzug hat, daß sie gestattet, jede beliebige Wellenlänge herauszugreifen und an dem ihr entsprechenden Brechungsexponenten den Temperaturkoeffizienten zu studieren. Ursprünglich wurde versucht, eine Methode zu benutzen, die an und für sich näher liegt, nämlich mit einem Spektrometer, an dem statt des Okulars ein Bolometer oder eine Rubenssche Thermosäule angebracht ist, die Verschiebung von bekannten im Ultrarot liegenden Emissionsmaximis zu ver-

1) R. A. Houston, Ann. d. Phys. **21.** p. 535. 1906.

folgen, wenn das Prisma im Spektrometer erwärmt wird. In der Flamme des Bunsenbrenners bieten sich ja z. B. zwei solche charakteristischen Maxima, bei 2,71 und 4,27 μ, deren Verrückung man durch die Ausschläge eines mit dem Bolometer oder der Thermosäule verbundenen Galvanometers beobachten kann. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß man an ganz bestimmte Wellenlängen gebunden ist. Es wurde daher zu der oben erwähnten Methode gegriffen, deren genaue Beschreibung nun folgen mag (Fig. 1).

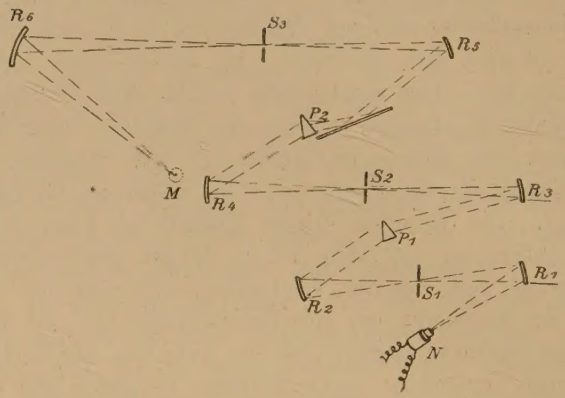


Fig. 1.

Die Strahlen einer Nernstlampe N werden durch einen Spiegel R_1 konvergierend zurückgeworfen und passieren alsdann zwei hintereinandergestellte Spektrometer, um endlich durch den Spiegel R_6 konvergierend auf die Lötstelle des Thermoelementes eines Radiomikrometers[1]) geworfen zu werden. Ihr Verlauf ist dabei im einzelnen folgender: Bei dem Spalte S_1 treten sie in das erste Spektrometer ein, werden durch den Hohlspiegel R_2 reflektiert, durchsetzen parallel zueinander das Prisma P_1, welches aus dem zu untersuchenden Material besteht, und welches durch einen es umgebenden Heizkasten, dessen Beschreibung weiter unten folgen soll, erwärmt werden kann, und fallen dann auf den Hohlspiel R_3, von dem sie

1) Näheres über das Radiomikrometer: Hans Schmidt, Berliner Diss 1909. Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **11.** p. 3. 1909. Das von mir benutzte Radiomikrometer war der Schmidtsche Originalapparat.

konvergierend auf den Spalt S_2 geworfen werden. Dort verlassen sie das erste Spektrometer und treten in das zweite Spektrometer ein, wo sie, vom Hohlspiegel R_4 parallel zueinander reflektiert, das Prisma P_2 durchsetzen, das zweckmäßig (wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten des Flußspats), solange dies angängig, aus Flußspat bestehen mag, und treten schließlich, nochmals vom Hohlspiegel R_5 reflektiert, beim Spalte S_3 aus diesem zweiten Spektrometer aus. Alsdann werden sie, nach Reflexion am Hohlspiegel R_6, auf die Lötstelle des Radiomikrometers geworfen. Es ist noch zu bemerken, daß zwischen R_1 und S_1 ein Klappschirm angebracht war, der für den Moment der Bestrahlung des Radiomikrometers aufgezogen wurde. (Es wurde nur der Ausschlag nach der einen Seite gemessen, doch stets mit dreimaliger Wiederholung, aus denen dann das Mittel genommen wurde.) Das Prinzip dieser Versuchsanordnung wird klar, wenn man den Strahlengang für zwei verschiedene Temperaturen des Prismas P_1 verfolgt, während das Prisma P_2 auf Zimmertemperatur verbleibt.

Erster Fall: Beide Prismen P_1 und P_2 seien auf Zimmertemperatur und die sämtlichen Spalte unendlich schmal. Das Prisma P_1 zerlegt das einfallende Strahlenbündel. Wir stellen das erste Spektrometer auf die Wellenlänge λ_1 — sagen wir gelbes Licht — ein, so daß durch den Spalt S_2, der die Stelle des Okulars beim ersten Spektrometer vertritt, nur Energie dieser bevorzugten Wellenlänge λ_1 in das zweite Spektrometer fallen kann. Dieses ist ebenfalls auf dieselbe Wellenlänge λ_1 eingestellt, so daß wir in dem letzten Spalt S_3 des zweiten Spektrometers ebenfalls Energie von der Wellenlänge λ_1 haben, die dann durch R_6 auf die Thermostelle des Radiomikrometers geworfen wird. Es würde also in unserem speziellen Falle gelbes Licht auf das Thermoelement fallen. Wäre das zweite Spektrometer nicht auf λ_1 eingestellt, so würde aus dem zweiten Spektrometer gar keine Energie austreten können.

Zweiter Fall: P_1 habe die Temperatur von 100° C., P_2 noch Zimmertemperatur. Die Einstellung beider Spektrometer sei zunächst dieselbe wie im ersten Fall. Da der Brechungsexponent des Prismas durch die Temperaturerhöhung geändert wird, so wird durch den Spalt S_2 des ersten Spektro-

meters nicht mehr Energie von der Wellenlänge λ_1 hindurchfallen, sondern von einer neuen Wellenlänge λ_2 ($\lambda_2 < \lambda_1$ für Steinsalz, Sylvin und Flußspat). Da das zweite Spektrometer aber noch auf λ_1 eingestellt ist, so wird durch dessen Spalt S_3 gar keine Energie hindurchgehen können, also auch gar keine Energie auf das Thermoelement fallen. Nur, wenn durch Spalt S_2 und S_3 Energie von *derselben* Wellenlänge fällt, kann auch Energie auf das Thermoelement fallen. Damit dies geschehe, oder, in anderen Worten, um das erste und zweite Spektrometer zur Koinzidenz zu bringen, kann man nun entweder die Einstellung des ersten oder des zweiten Spektrometers ändern. Ändert man die Einstellung des zweiten Spektrometers, so muß man auf eine neue kürzere Wellenlänge einstellen, da sich ja das Spektrum im ersten Spektrometer nach den größeren Wellenlängen zu gedehnt hat; ändert man die des ersten Spektrometers (Heizspektrometers), so muß man *scheinbar* auf eine größere Wellenlänge λ_3 einstellen. Man hat nämlich, da ja das Spektrometer auf Wellenlängen bei *Zimmertemperatur* geeicht ist, erst dann wieder Energie von der Wellenlänge λ_1 im Spalt S_2, wenn man *die* Einstellung vorgenommen hat, bei der man bei der Zimmertemperatur Energie von der Wellenlänge λ_3 im Spalte haben würde, d. h. wenn man jetzt die Energie von der Wellenlänge λ_1 durch Drehung des Spektrometers wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückgebracht hat. Ohne Drehung würde man Energie von der Wellenlänge λ_2 im Spalte S_2 haben.

Es ist also für Energie von der Wellenlänge λ_1 der Brechungsexponent bei 100° C. derselbe, wie er für Energie von der Wellenlänge λ_3 bei Zimmertemperatur sein würde, oder anders ausgedrückt, für Energie von der Wellenlänge λ_2 bei 100° der Brechungsexponent derselbe, wie für Energie von der Wellenlänge λ_1 bei Zimmertemperatur. Die Differenz der zu λ_1 und zu λ_3 bzw. λ_2 gehörenden Brechungsexponenten $dN = N_3 - N_1$ bzw. $N_1 - N_2$ (wo für Steinsalz, Sylvin und Flußspat $N_3 < N_1 < N_2$ ist) dividiert durch die Temperaturdifferenz dT, gibt den Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex gegen Luft. Es ist also:

$$\Delta N = \frac{dN}{dT}.$$

In Wirklichkeit ist es nun natürlich nicht möglich, so schmale Spalte zu verwenden, daß nur Energie von einer einzigen ganz bestimmten Wellenlänge hindurchfiele. Man erhält daher, wenn man die Einstellung eines der beiden Spektrometer ändert, während man das andere auf eine gewisse Wellenlänge eingestellt läßt, und die Ausschläge des Radiomikrometers bei Bestrahlung als Funktion der Winkeleinstellung des in seiner Einstellung veränderlichen Spektrometers oder auch der Wellenlänge aufträgt, Kurven mit einem steilen Maximum (vgl. Fig. 2), welches an der Stelle liegt, wo die

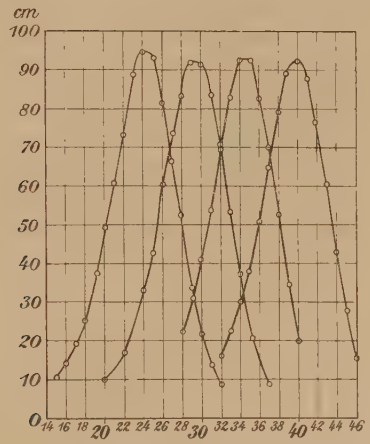


Fig. 2.

beiden Spektrometer koinzidieren. Die Spitze (oder die Schwerlinie) jeder Kurve gibt die Wellenlänge an, bei welcher dies geschieht. Die Breite und Höhe des Maximums hängt natürlich von der Spaltbreite ab. Im allgemeinen wurden alle Spalte 0,3 mm weit geöffnet. Sie ließen dabei genug Energie hindurch und gaben zugleich scharfe Maxima. Es lag die Frage nahe, ob eine Veränderung der Spaltbreiten (bilaterale Spalte) eine Verrückung der Maxima verursachen könne; diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß eine wahrnehmbare Verrückung nicht stattfindet.

Eine Eigentümlichkeit der Methode besteht darin, daß es gar nicht nötig ist, *beide* Spektrometer genau zu justieren und einzustellen; es genügt die genaue Einstellung bei einem von

beiden. Man braucht z. B., wenn das erste Spektrometer auf λ_1 eingestellt ist, nur das zweite Spektrometer ohne Kenntnis der Dispersionskurve des darauf befindlichen Prismas mit dem ersten zur Koinzidenz zu bringen und weiß dann, daß dasselbe auch richtig auf λ_1 eingestellt ist. Zur schnelleren Auffindung der koinzidierenden Stellung wird natürlich die Kenntnis der Dispersionskurve auch dieses zweiten Prismas erforderlich sein.

Die Erwärmung des Prismas (Fig. 3) wurde durch elektrische Heizung bewirkt. Das Prisma befand sich innerhalb

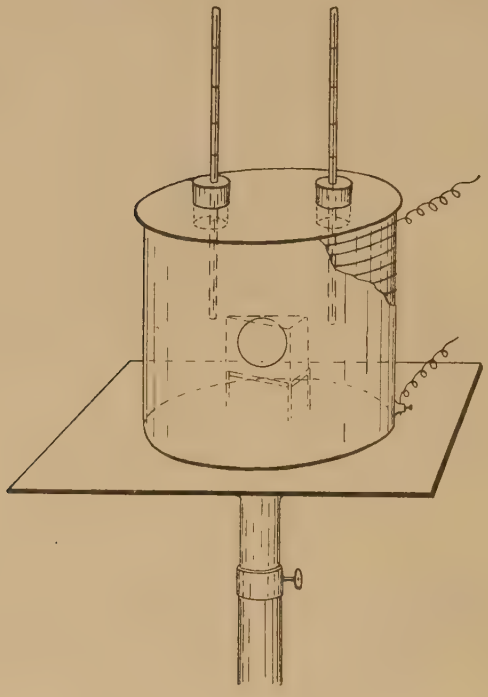


Fig. 3.

eines $^1/_4$ cm dicken Kupferzylinders, um welchen eine aus vielen Windungen bestehende, zwischen zwei Asbestschichten liegende Spirale aus Manganindraht gewickelt war, durch die der Erwärmungsstrom floß. Der Zylinder hatte eine Höhe von 8 cm und einen Durchmesser von 5 cm. In ihm waren zwei kreisförmige Löcher von 2 cm Durchmesser ausgeschnitten, die

die Strahlen ein- und austreten ließen. Um bei den Erwärmungen Luftströmungen innerhalb des Heizbassins zu vermeiden, wurden beide Löcher durch Glimmerplättchen von 9 μ Dicke verschlossen, die, zum Zwecke einer noch gleichmäßigeren Erwärmung des Zylinderinneren, auf dünnen kurzen Messingringen von $^1/_2$ cm Länge aufgekittet waren. Nach Hrn. Rosenthal[1]) absorbiert eine Glimmerschicht von ungefähr 9 μ Dicke bei 4 μ noch gar keine Energie, bei 6 μ noch nicht 10 Proz. und bei 7,2 μ erst 18 Proz. der Energie, so daß sie zu den Messungen, die sich bis zu ungefähr 6,5 μ mit der vorgedachten Methode erstreckten, noch gut verwendet werden konnten. Auch ließ die geringe Dicke der Glimmerscheiben keine Veränderung des Strahlenganges befürchten.

Das Heizgefäß stand auf einer 3 mm dicken Kupferplatte, welche eine dem Zylinder entsprechende Rille hatte, so daß kein Luftaustausch zwischen Zylinder und Platte stattfinden konnte. Die Kupferplatte war mit einer dicken Asbestzwischenlage auf dem Prismentisch des ersten Spektrometers aufgelötet. Oben wurde der Zylinder durch einen Kupferdeckel verschlossen, durch welchen zwei Thermometer in das Innere des Zylinders ragten, so daß die Temperatur im Innern rechts und links vom Prisma abgelesen werden konnte. Das Prisma selbst stand auf einem kleinen Messingtischchen mit Manganinfüßen und befand sich immer in der Höhe der Zylinderlöcher. Die verwendeten Prismen waren von folgenden Dimensionen:

	Höhe	Länge	
Flußspat . .	1,8 cm	2,0 cm.	$\varphi = 29^\circ 50' 14''$
Steinsalz . .	6,0 „	3,0 „	$\varphi = 59^\circ 38' 17''$
Sylvin . . .	3,5 „	2,8 „	$\varphi = 39^\circ 36' 30''$

Das Steinsalzprisma wurde direkt auf die kupferne Bodenplatte aufgekittet. Ein Kontrollversuch, bei dem das Prisma auf ein niedriges Messingtischchen gestellt wurde, zeigte, daß dadurch kein Fehler entstand. Steinsalz ist ja auch bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter. Der Manganindraht der Heizspirale war 0,6 mm stark. Die hindurchgeleitete Stromstärke betrug maximal 3,75 Amp. (Die Maximalbelastung für

1) H. Rosenthal, Berliner Diss. 1899.

0,6 mm Manganin ist 4 Amp.) Um die Temperatur auf ungefähr 100° C. konstant zu halten, genügten ungefähr 3,1 Amp.; für ungefähr 75° C. 2,4 Amp., für ungefähr 50° C. 2,0 Amp. Von den beiden benutzten Spektrometern war das erste, dessen Prisma erwärmt wurde, ein gewöhnliches Ultrarotspektrometer mit versilberten Hohlspiegeln von 4 cm Durchmesser und 30 cm Brennweite. Die als Energiequelle dienende Nernstlampe war an dem Spektrometerarm $S_1 R_2$ (s. Fig. 1) starr befestigt und wurde mit diesem bei der Einstellung zugleich mitgedreht. (Die Befestigung war des Näheren folgende: Unterhalb des Spaltes S_1 war der Spektrometerarm durch eine 5 cm breite dicke Messingplatte um 20 cm verlängert. Die Messingplatte war an dem Arm festgeschraubt und noch durch einen Querbalken aus Messing versteift; an ihrem Ende trug diese Ver-

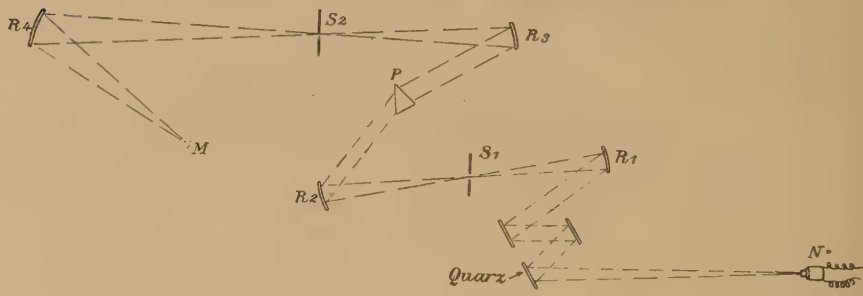


Fig. 4.

längerung einen versilberten Hohlspiegel R_1, der die von der Nernstlampe kommenden Strahlen auf den Spalt S_1 warf. Die Nernstlampe N war seitlich an dem Ansatzstück angebracht. Sie befand sich in einem mit Asbest umkleideten dünnen Metallzylinder; diese Vorkehrung bezweckte eine Erwärmung des Spaltes S_1 zu verhindern.) Das zweite Spektrometer war nach dem Prinzip von Wadsworth eingerichtet, so daß man dauernd Minimumstellung bei feststehendem Arm hatte. Die Justierung geschah auf bekannte Weise mit einem planparallelen Doppelspiegel. Das Prisma P_2 war ein Flußspatprisma von 60°. Der Wadsworthspiegel war 9,2 cm lang und gestattete wegen seiner Kürze leider nur ein Vordringen der Messungen bis zu höchstens 6,5 μ mit der Zweispektrometer-Methode. Außer

diesen Messungen wurden für Steinsalz und Sylvin noch Messungen bei 8,85 μ (Reststrahlen von Quarz) gemacht. Die Anordnung war dabei folgende: Der Lichtkegel (Fig. 4) einer Nernstlampe wurde an drei Quarzflächen reflektiert und dann in ein Spektrometer hineingeschickt, dessen zweiter Spalt so gestellt war, daß die durch ihn fallende Energie die Lötstelle des Radiomikrometers traf. Es wurde dann die Energiekurve des Reststrahlengebietes bei Zimmertemperatur und bei 100° C. aufgenommen.

Außerdem wurde noch eine Messung für Sylvin mit 21 μ Reststrahlen von Quarz gemacht.

Die Messungen im sichtbaren Gebiete wurden mit Hilfe eines Spektrometers von Schmidt & Haensch ausgeführt. Als Lichtquellen wurden eine Natriumflamme oder ein Wasserstoffrohr verwendet.

Es ist noch zu bemerken, daß das Prismentischchen, sowie die Prismen selbst, entweder mit Gips oder mit einem unter dem Namen Konit im Handel erhältlichen Kitt festgekittet wurden. Letzterer ist dem Gips an Härte und Beständigkeit überlegen.

Die Messungen.

Die Messungen nach der Zweispektrometer-Methode wurden so ausgeführt, daß die Einstellung des ersten Spektrometers (Heizspektrometers) von Minute zu Minute geändert wurde, während das zweite Spektrometer ungeändert gelassen wurde.

Es wurden in der Regel für jeden Punkt Messungen bei ungefähr 100° und ungefähr 75° vorgenommen, nachdem vorher dieselben Messungen bei Zimmertemperatur gemacht worden waren.

Bei jeder der beobachteten Wellenlängen wurde eine Anzahl von einzelnen Messungen gemacht, aus denen dann nachher das Mittel genommen wurde.

Nach jedesmaligem Heizen ließ man das Prisma P_1 sich wieder auf Zimmertemperatur abkühlen und machte dann nochmals eine Messung, um festzustellen, daß sich an der Versuchsanordnung nichts geändert hatte.

Die Prismen wurden nach Erreichung der gewünschten Temperatur mindestens 1 Stunde, meistens länger, auf konstanter Temperatur gelassen. Die Konstanz war recht gut. Es überschritten die Schwankungen fast nie 0,5° C.

Bei der Berechnung der Temperaturkoeffizienten ergibt ein Unterschied von 0,5° C. des Temperaturintervalles allerhöchstens einen Unterschied von drei Einheiten der dritten Dezimale des Temperaturkoeffizienten (der Temperaturkoeffizient in Einheiten der fünften Dezimale des Brechungsexponenten genommen); bei den Temperaturintervallen von Zimmertemperatur zu 100° C. sogar nur von einer Einheit der dritten Dezimale.

Was die Genauigkeit der Messungen anbelangt, so variierten die Werte der aus den Kurven ausgewerteten Maxima beim Flußspat um höchstens 8″, beim Steinsalz um höchstens 15″ (mit einer Ausnahme: 4,96 μ, wo einmal ein Unterschied von 45″ vorkam), beim Sylvin um höchstens 18″. Dies macht bei dem für die Temperaturkoeffizienten erhaltenen Resultate folgende Unterschiede:

Flußspat: für ein Temperaturintervall:
von 90° 0,078 = ungefähr 7 Proz. des durchschnittlichen Wertes des Temperaturkoeffizienten,
von 60° 0,116 = ungefähr 14 Proz. von ΔN.

Steinsalz: für ein Temperaturintervall:
von 90° 0,054 = ungefähr 1,5 Proz. von ΔN
von 60° 0,196 = „ 2,4 „ „ ΔN.

Sylvin: für ein Temperaturintervall:
von 90° 0,124 = ungefähr 3 Proz. von ΔN,
von 60° 0,186 = „ 5 „ „ ΔN.

ΔN ist dabei, wie schon gesagt, in Einheiten der *fünften* Dezimale des Brechungsexponenten gerechnet. Es ist anzunehmen, daß in den meisten Fällen die Fehler nur die Hälfte dieser Daten betragen. Die Fehlergrenzen mögen an sich abnorm hoch erscheinen, man darf aber nicht vergessen, daß man es mit Unterschieden von nur einigen Einheiten der sechsten Dezimale des Brechungsexponenten zu tun hat. Zum Vergleich möge auf die Genauigkeit anderer Beobachter Bezug

genommen werden. Hr. Reed[1]) schätzt bei seinen Messungen, die dabei ja nur im sichtbaren Gebiete des Spektrums liegen, seine Fehler bis zu 0,024, d. i. für Flußspat bis zu ungefähr 2 Proz. Hrn. Paschens[2]) bolometrische Messungen, welche sich auf Steinsalz und die Na-Linie beziehen, zeigen nach seinen Angaben Abweichungen von einigen Einheiten der sechsten Dezimale des Brechungsexponenten gegeneinander, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß zu diesen Messungen Temperaturänderungen benutzt wurden, die nur um wenige Grade von der Zimmertemperatur abwichen. Genau betragen sie bis zu 3,4 Einheiten der ersten Dezimale, das ist bei Steinsalz bis zu ungefähr 10 Proz. Hr. Pulfrich[3]) und Hr. Schönrock[4]) hingegen nehmen für ihre Messungen eine weit größere Genauigkeit in Anspruch. Hr. Pulfrich gibt als größte Abweichungen seiner Einstellungen $\pm 78''$ und $\pm 42''$ an (alle Messungen liegen im sichtbaren Gebiet). Hieraus würde sich ein Fehler von maximal ungefähr 1,2 Proz. für Flußspat ergeben. (Fehlermöglichkeiten durch Inkonstanz der Temperatur werden nicht berücksichtigt.) Demgegenüber ist es auffallend, daß bei Hrn. Pulfrich die Werte für Flußspat bei einer mittleren Temperatur von 20,1° C. im Gegensatz zu allen anderen Beobachtern beträchtlich größer als die bei einer durchschnittlichen Temperatur von 60,5° C. sind. Nimmt man für 20,1° den neuerdings von Hrn. Schönrock angegebenen Wert $\Delta N = -0{,}99$ für 22° C. ($\Delta \mathfrak{N} = -1{,}122$, wo $\mathfrak{N}$ den absoluten Brechungsindex bedeutet) als richtig an, so würden diese Werte des Hrn. Pulfrich demnach bis zu 26,6 Proz. fehlerhaft sein. Hr. Schönrock nimmt für seine Messung eine Genauigkeit von sechs Einheiten der zweiten Dezimale in Anspruch.

Um ein Bild von den Messungen zu geben, mag hier beispielsweise eine beliebige Messung folgen (vgl. Tab. I), deren graphische Darstellung Fig. 2 wiedergibt.

Für jeden Punkt wurden mehrere solcher Messungsreihen gemacht, aus denen dann das Mittel genommen wurde.

---

1) A. Reed, l. c.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 26. p. 120. 1908.

3) C. Pulfrich, l. c.

4) O. Schönrock, Ber. über die Tätigkeit der Phys.-Techn. Reichsanst. 1909. p. 52.

Tabelle 1.

Steinsalz (1,6 μ).

2. (Wadsworth)-Spektrometer = 305° 16′. b = 750.

I.				II.			
α	cm	T	t	α	cm	T	t
1°15′	11,25	21,2	21,2	1°20′	10,5	21,5	52,3
16	14,5			21	—		
17	19,5	„	„	22	16,75	„	„
18	25,5			23	—		
19	37,75	„	„	24	33,25	„	„
20	49,0			25	42,75		
21	61,0	„	„	26	60,5	„	„
22	73,25			27	73,5		
23	88,75	„	„	28	83,75	21,5	51,8
24	94,75			29	92,0		
25	93,25	„	„	30	91,75	„	„
26	81,75			31	83,75		
27	66,75	„	„	32	71,0	„	„
28	52,5			33	53,75		
29	33,75	„	„	34	37,75	„	„
30	21,75			35	20,5		
31	13,75	„	„	36	—	„	„
32	9,0	21,2	21,2	37	9,0	21,7	52,2

III.				IV.			
1°28′	22,5	23,0	79,5	1°32′	16,0	22,0	107,0
29	31,0			33	22,75		
30	41,0	„	„	34	30,0	„	„
31	54,0			35	38,0		
32	70,5	„	„	36	51,0	„	„
33	83,0			37	65,0		
34	92,75	„	79,6	38	79,25	„	„
35	92,5			39	89,5		107,2
36	82,75	„	„	40	92,75	„	„
37	69,75			41	88,5		
38	53,0	„	„	42	77,0	„	„
39	34,75			43	60,05		
40	20,0	23,0	79,5	44	43,0	„	„
				45	27,75		
				46	15,5	22,4	107,0

Tabelle I (Fortsetzung).

V.

α	cm	T	t	α	cm	T	t
1°17′	17,5	22,1	22,1	1°25′	88,0	22,1	22,1
18	22,75			26	81,0		
19	32,5	„	„	27	67,5	„	„
20	43,75			28	52,75		
21	57,75	„	„	29	35,0	„	„
22	68,75			30	23,25		
23	82,25	„	„	31	14,0	22,1	22,1
24	88,75	22,1	22,1				

I—II.	$d\alpha = 950''$	$dT = 86{,}0°$	$\Delta N = 3{,}553$
I—III.	„ = 630	„ = 58,4	„ = 3,470
I—IV.	„ = 330	„ = 30,6	„ = 3,468

α = Drehungswinkel des Spektrometerarmes am 1. Spektrometer (Heizspektrometer).

cm = die am Radiomikrometer erhaltenen Ausschläge in cm.

T = Temperatur des Prismas im 2. (Wadsworth)-Spektrometer.

t = Temperatur des Prismas im 1. Spektrometer (Heizspektrometer).

Reduktion auf den leeren Raum.

Im folgenden werden bei den Resultaten nicht nur die Temperaturkoeffizienten für die Brechungsindizes Kristall gegen gleichtemperierte umgebende Luft gegeben werden, sondern auch die Temperaturkoeffizienten der absoluten Brechungsindizes, $\Delta\mathfrak{N}$, d. h. der Brechungsindizes Kristall gegen Vakuum. Erstere haben praktische Bedeutung, letztere sind für theoretische Betrachtungen geeigneter.

Es soll bezeichnen:

ΔN = Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten Kristall–Luft, d. i. Veränderung des Brechungsexponenten bei 1° Temperaturerhöhung der Kristalle.

$\Delta\mathfrak{N}$ = Temperaturkoeffizient des absoluten Brechungsindex des Kristalles.

Δn = Temperaturkoeffizient des Brechungsindex Luft–Vakuum.

N_1 = Brechungsindex Kristall–Luft für die Temperatur T_1.

N_2 = dasselbe für die Temperatur T_2.

$\mathfrak{N}_1$ = Brechungsindex Kristall–Vakuum für T_1.
$\mathfrak{N}_2$ = dasselbe für T_2.
n_1 = Brechungsindex Luft–Vakuum für T_1.
n_2 = dasselbe für T_2.[1])

Es ist bekanntermaßen:

$$\mathfrak{N}_1 = N_1 \cdot n_1 \quad \text{und} \quad \mathfrak{N}_2 = N_2 \cdot n_2 ,$$
$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = N_2 \cdot n_2 - N_1 \cdot n_1 .$$

Addition und Subtraktion von $N_1 n_2$ auf der rechten Seite gibt:

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = (N_2 - N_1) n_2 + N_1 (n_2 - n_1) .$$

Hieraus folgt (indem man $n_2 = 1$ setzt):

$$[\Delta N]_{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)} = \Delta N + N_1 \cdot \Delta n .$$

Da für Gase die Formel

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{n_0 - 1}{d_0} ,$$

welche eine Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Dichte herstellt, mit genügender Annäherung gilt, so kann man Δn aus der Formel

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{n_0 - 1}{d_0}$$

berechnen und erhält endlich

$$\Delta n = - (n_0 - 1) \cdot \frac{\alpha}{(1 + \alpha T)[1 + \alpha (T + 1)]} \cdot \frac{b}{760} .$$

Die aus den Messungen zu ermittelnden Werte von ΔN können roh aus den graphischen Darstellungen der Dispersionskurven (vgl. Tab. II) bestimmt werden.

Einfacher ist es, auf folgende Art und Weise die den Temperaturen zukommenden Brechungsexponenten und ihre Differenzen zu bestimmen: Wenn nämlich das Spektrometer auf Minimum für die D-Linie eingestellt ist, so besteht zwischen Brechungsexponenten und Winkeleinstellung des Spektrometers mit genügender Annäherung für kleine Drehungswinkel direkte Proportionalität (die Brechungsexponenten als Funktion des Drehungswinkels graphisch dargestellt, ergeben eine nahezu gerade Linie).

1) C. Pulfrich l. c. Er machte als erster auf die Notwendigkeit aufmerksam, $\Delta \mathfrak{N}$ zu berechnen.

Tabelle II.

Flußspath.

$\varphi = 29^\circ 15' 14''$.

λ	$n(15^\circ)$	α
0,5893	$1{,}4339_0$	0° 0′ 0″
0,6563	$1{,}4325_4$	−0 2 36
0,7682	1,4309	−0 5 41
1,179	1,4279	−0 11 22
1,768	1,4250	−0 16 54
2,357	1,4220	−0 22 32
2,947	1,4183	−0 29 41
3,536	1,4138	−0 38 19
4,125	1,4085	−0 48 14
4,714	1,4023	−1 0 0
5,304	1,3952	−1 13 27
5,893	1,3871	−1 28 45
6,482	1,3782	−1 45 35
7,072	1,3680	−2 4 47

Steinsalz.[1]

$\varphi = 59^\circ 38' 17''$.

λ	$n(18^\circ)$	α
0,5893	$1{,}5443_1$	0° 0′ 0″
0,7858	$1{,}5361_2$	−0 41 57
0,8840	1,5340	−0 53 19
0,9822	1,5324	−1 2 3
1,1786	1,5304	−1 12 14
1,7680	1,5274	−1 28 3
2,3573	1,5259	−1 35 38
2,9466	1,5245	−1 42 58
3,5359	1,5232	−1 49 46
4,1252	1,5217	−1 57 31
5,0092	1,5190	−2 11 25
5,8932	1,5160	−2 26 47
6,4825	1,5136	−2 39 6
7,0718	1,5111	−2 51 46

Sylvin.[1]

$\varphi = 39^\circ 36' 30''$.

λ	$n(15^\circ)$	α
0,5893	$1{,}4904_4$	0° 0′ 0″
0,7858	$1{,}4832_8$	−0 18 59
0,8840	$1{,}4814_2$	−0 24 2
0,9822	$1{,}4800_8$	−0 27 21
1,1786	$1{,}4783_1$	−0 32 26
1,7680	$1{,}4758_9$	−0 38 50
2,3573	$1{,}4747_5$	−0 41 51
2,9466	$1{,}4738_3$	−0 44 29
3,5359	$1{,}4730_5$	−0 46 26
4,7146	$1{,}4711_2$	−0 51 46
5,3039	$1{,}4700_1$	−0 54 38
5,8932	$1{,}4688_0$	−0 57 55
8,2505	$1{,}4627_2$	−1 14 16

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26.** p. 120. 1908.

Entspricht der Winkeleinstellung α_1 der Brechungsexponent N_1 und entspricht α_2 der Wert N_2, wo N_1 und N_2, ebenso α_1 und α_2 aus den vorstehenden Tabellen genommen sind, so ist:

$$\alpha_2 - \alpha_1 \sim N_2 - N_1$$

und wenn $d\alpha$ der durch Temperaturerhöhung erhaltene Verschiebungswinkel ist,

$$dN = \frac{(N_2 - N_1)}{(\alpha_2 - \alpha_1)} . d\alpha ,$$

$$\Delta N = \frac{\frac{N_2 - N_1}{\alpha_2 - \alpha_1} . d\alpha}{dT} .$$

$N_2 - N_1 / \alpha_2 - \alpha_1$ ist für jedes Prisma eine Konstante mit negativem Vorzeichen; also:

$$\Delta N = - C . \frac{d\alpha}{dT} .$$

Für positives dT, d. h. Temperaturerhöhungen, ist $d\alpha$ für die untersuchten Kristalle positiv.

Daraus folgt, daß ΔN immer negativ sein muß, d. h. bei den drei untersuchten Kristallen, Flußspat, Steinsalz und Sylvin ergeben Temperaturerhöhungen verkleinerte Brechungsexponenten.

Die Resultate.

Die nachfolgenden Tabellen (Tab. III) geben eine Übersicht über die Resultate. ΔN_1 und $\Delta \mathfrak{N}_1$ bedeuten die relativen und absoluten Temperaturkoeffizienten für das Meßintervall von ungefähr 18° zu ungefähr 100°, ΔN_2 und $\Delta \mathfrak{N}_2$ diejenigen für das Intervall von ungefähr 18° zu ungefähr 70°. Bei Sylvin konnte bei der Messung mit 21 μ-Reststrahlen von Quarz eine genaue Angabe der Verschiebung nicht gemacht werden, da dieselbe nur äußerst gering war, und die schwache Energie nicht gestattete, Kurven mit genügender Schärfe aufzunehmen. Jedenfalls war die Verschiebung kleiner als 45″, woraus sich ergibt, daß der Wert von ΔN weniger als $-0{,}6$ beträgt.

Tabelle III.

λ μ	ΔN_2	$\Delta \mathfrak{N}_2$	ΔN_1	$\Delta \mathfrak{N}_1$
		Flußspat.		
0,589	—	—	1,111 (60,5°)	1,215 (60,5°)
0,64	0,927 (43,3°)	1,043 (43,3°)	1,113 (59,2)	1,219 (59,2)
0,9	0,836 (44,4)	0,952 (44,4)	1,031 (59,9)	1,136 (59,9)
1,2	0,779 (45,0)	0,916 (45,0)	1,040 (59,9)	1,143 (59,9)
1,25	0,792 (44,8)	0,906 (44,8)	1,029 (60,0)	1,132 (60,0)
1,3	—	—	1 018 (60,2)	1,121 (60,2)
2,0	0,744 (45,0)	0,856 (45,0)	0,932 (60,2)	1,035 (60,2)
3,16	0,782 (46,0)	0,892 (46,0)	0,881 (59,4)	0,983 (59,4)
4,2	0,767 (42,8)	0,878 (42,8)	0,831 (59,6)	0,932 (59,6)
5,3	0,802 (43,6)	0,913 (43,6)	0,821 (59,0)	0,921 (59,0)
6,5	0,813 (42,8)	0,923 (42,8)	0,787 (56,8)	0,884 (56,8)
		Steinsalz.		
0,656	—	—	3,652 (58,5)	3,764 (58,5)
1,1	3,510 (48,3)	3,628 (48,3)	3,642 (61,9)	3,751 (61,9)
1,6	3,470 (54,0)	3,594 (54,0)	3,557 (64,1)	3,664 (64,1)
2,7	3,327 (49,9)	3,444 (49,9)	3,427 (62,3)	3,535 (62,3)
3,96	3,141 (50,3)	3,257 (50,3)	3,286 (64,1)	3,390 (64,1)
4,96	3,098 (49,9)	3,215 (49,9)	3,172 (61,3)	3,281 (61,3)
6,4	3,108 (49,1)	3,225 (49,1)	3,149 (62,5)	3,241 (62,5)
8,85	—	—	2,405 (58,0)	2,523 (58,0)
		Sylvin.		
0,589	—	—	3,553 (56,3)	3,664 (56,3)
1,4	3,401 (48,0)	3,511 (48.0)	3,542 (62,1)	3,646 (62,1)
2,6	3,524 (43,3)	3,644 (43,3)	3,516 (57,6)	3,625 (57,6)
3,2	3,505 (47,1)	3,621 (47,1)	3,499 (56,9)	3,608 (56,9)
3,65	—	—	3,419 (52,7)	3,528 (52,7)
4,0	3,333 (41,7)	3,452 (41,7)	3,368 (57,2)	3,475 (57,2)
5,0	3,523 (47,4)	3,638 (47,4)	3,534 (55,6)	3,572 (55,6)
5,1	—	—	3,459 (56,6)	3,540 (56,6)
6,55	—	—	3,220 (54,7)	3,330 (54,7)
8,85	—	—	3,000 (58,0)	3,114 (58,0)
21,0	—	—	<0,63 (56,0)	—

Alle diese Werte sind negativ gedacht.

Wie schon vorher erwähnt, wurden auch Messungen im sichtbaren Gebiet gemacht. Die Resultate waren folgende:

		ΔN	$\Delta \mathfrak{N}$
Flußspat:	D-Linie:	— 1,111 (60,5°)	— 1,215 (60,5°)
Sylvin:	D-Linie:	— 3,553 (56,3°)	— 3,664 (56,3°)
Steinsalz:	Ha-Linie:	— 3,652 (58,5°)	— 3,764 (58,5°)

Es fand Pulfrich:

Flußspat:	D-Linie:	− 1,104 (60,5°)	− 1,206 (60,5°)
Sylvin:	D-Linie:	− 3,535 (59,5)	− 3,641 (59,5)
Steinsalz:	Ha-Linie:	− 3,639 (58,8)	− 3,749 (58,8)

Es fanden ferner[1]) für Flußspat, D-Linie,

Fizeau:	− 1,11 (38,5°)	Dufet:	− 1,34 (27,0 °)
Baille:	− 1,116 (56,5)	Reed:	− 1,196 (58,8)
Stefan:	− 1,24 (57,5)	Micheli:	− 1,193 (61,25)

Für Sylvin:

Stefan:	− 3,72 23,1°)	− 3,76 (55,2°)	− 3,70 (57,1°).

Für Steinsalz, Hα-Linie, liegen keine anderen Messungen vor. Bei Steinsalz wurde die rote Wasserstofflinie statt der D-Linie benutzt.

Aus den Tabellen für die Temperaturkoeffizienten geht hervor, daß der absolute Wert derselben mit der Temperatur zunimmt. Dies steht im Widerspruch zu den von Hrn. Pulfrich gemachten Beobachtungen, der für die D-Linie bei Flußspat 1,420 (20,1°) und 1,206 (60,5°) angibt. Hr. Reed hingegen, der die Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur bei höheren Temperaturen bis zu 385° untersuchte, fand ebenfalls ein Wachsen der absoluten Beträge mit der Temperatur.

Auch Hr. Flatow[2]) fand für Wasser und Schwefelkohlenstoff in demselben Sinne Änderungen des ΔN mit der Temperatur. Neuerdings bestätigen dies auch Hr. Paschen[3]) für Steinsalz und Hr. Schönrock[4]) für Flußspat durch die von ihnen gefundenen Zahlen.

Diskussion der Resultate.

Fig. 5 stellt die gefundenen Werte der Temperaturkoeffizienten als Funktion der Wellenlänge graphisch dar (vgl. Tab. IV). Die mit Kreuzen markierten Punkte sind bei Fluß-

1) Alle l. c.

2) F. Flatow, Ann. d. Phys. **12.** p. 85. 1903.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26.** p. 120. 1908.

4) O. Schönrock, Ber. über d. Tätigk. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1909 p. 52.

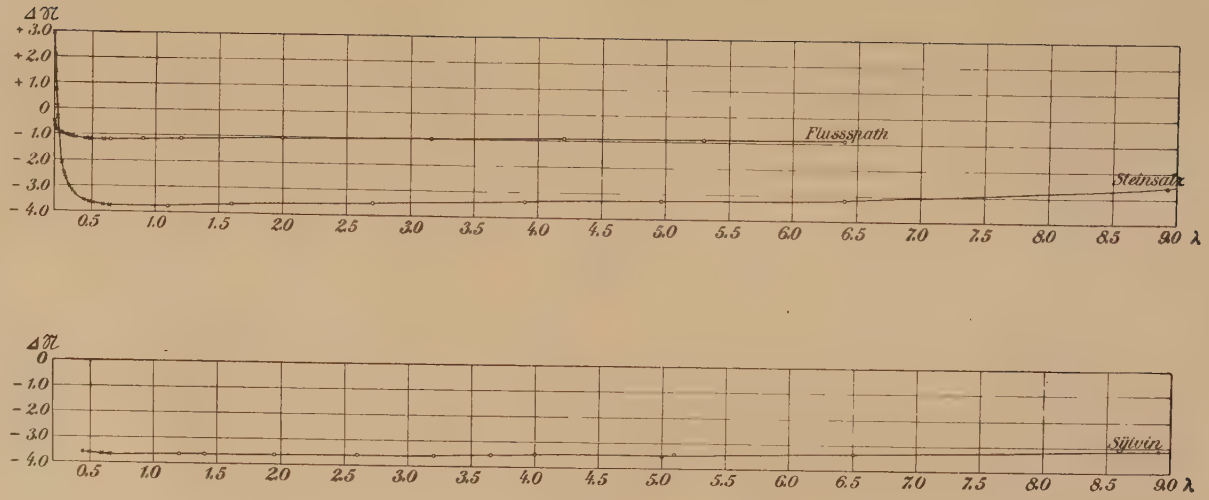

Δn
+3.0
+2.0
+1.0
0
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0 λ
Flussspath
Steinsalz
Δn
0
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0 λ
Sylvin

Fig. 5.

Tabelle IV.

λ	$\Delta\,\mathfrak{N}$	Beobachter	λ	$\Delta\,\mathfrak{N}$	Beobachter	λ	$\Delta\,\mathfrak{N}$	Beobachter
				Flußspath				
0,186 μ	−0,443	Micheli	0,274 μ	−0,966	Micheli	0,64 μ	−1,219	Verf.
0,193	−0,530	„	0,325	−1,056	„	0,9	−1,136	„
0,197	−0,578	„	0,361	−1,085	„	1,25	−1,132	„
0,200	−0,618	„	0,441	−1,132	„	1,3	−1,121	„
0,214	−0,758	„	0,480	−1,139	„	2,0	−1,035	„
0,231	−0,849	„	0,508	−1,160	„	3,16	−0,983	„
0,257	−0,924	„	0,589	−1,193	„	4,2	−0,932	„
						5,3	−0,921	„
						6,5	−0,884	„
				Steinsalz				
0,202 μ	+2,987	Micheli	0,298 μ	−2,848	Micheli	0,656 μ	−3,764	Verf.
0,210	+1,428	„	0,325	−3,105	„	1,1	−3,751	„
0,219	+0,097	„	0,361	−3,309	„	1,6	−3,664	„
0,226	−0,516	„	0,441	−3,537	„	2,7	−3,535	„
0,231	−0,890	„	0,467	−3,566	„	3,96	−3,390	„
0,257	−2,105	„	0,508	−3,628	„	4,96	−3,281	„
0,274	−2,493	„	0,589	−3,733	„	6,4	−3,241	„
0,288	−2,724	„	0,643	−3,747	„	8,85	−2,523	„
				Sylvin				
0,434 μ	−3,557	Pulfrich	1,4 μ	−3,646	Verf.	5,0 μ	−3,572	Verf.
0,486	−3,605	„	2,6	−3,625	„	5,1	−3,540	„
0,589	−3,641	„	3,2	−3,608	„	6,55	−3,330	„
0,656	−3,681	„	3,65	−3,528	„	8,85	−3,114	„
			4,0	−3,475	„			„

spat und Steinsalz die von Hrn. Micheli[1]), bei Sylvin die von Hrn. Pulfrich[2]) gefundenen Werte. Der Anschluß an die bisherigen Werte ist ein recht guter. Man sieht aus der Kurve, daß die Beträge der Temperaturkoeffizienten der drei Kristalle ihre größten negativen Werte im roten Teil des sichtbaren Spektrums annehmen. Hr. Micheli zeigte, daß im Ultraviolett die absoluten Beträge rasch abnehmen, ja sogar

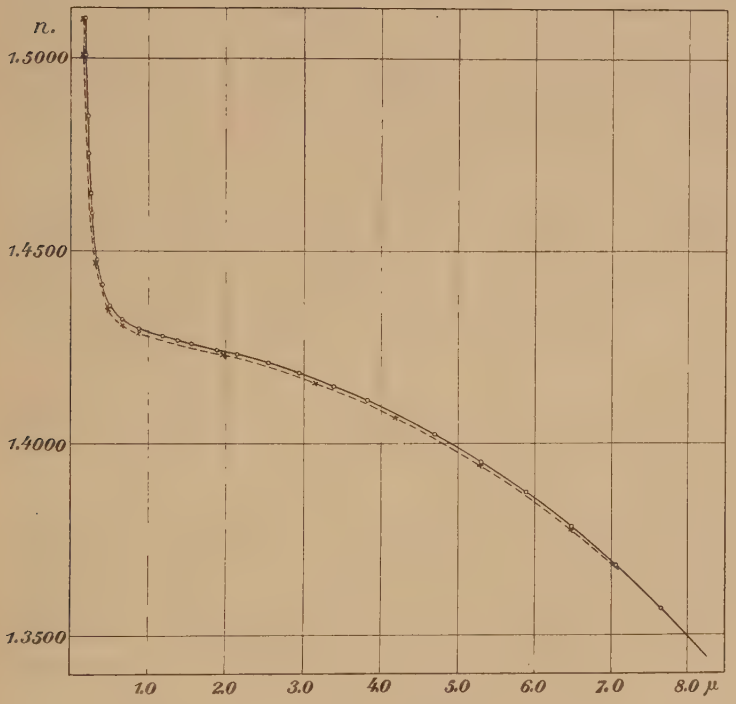


Fig. 6. Flußspat.

bei Steinsalz durch Null hindurchgehen und dann positiv werden. Für Sylvin hat er leider keine Untersuchungen gemacht. Im Ultrarot nehmen die absoluten Beträge bei allen drei Kristallen langsam ab, verhältnismäßig am stärksten beim Steinsalz.

1) F. J. Micheli, l. c.
2) C. Pulfrich, l. c.

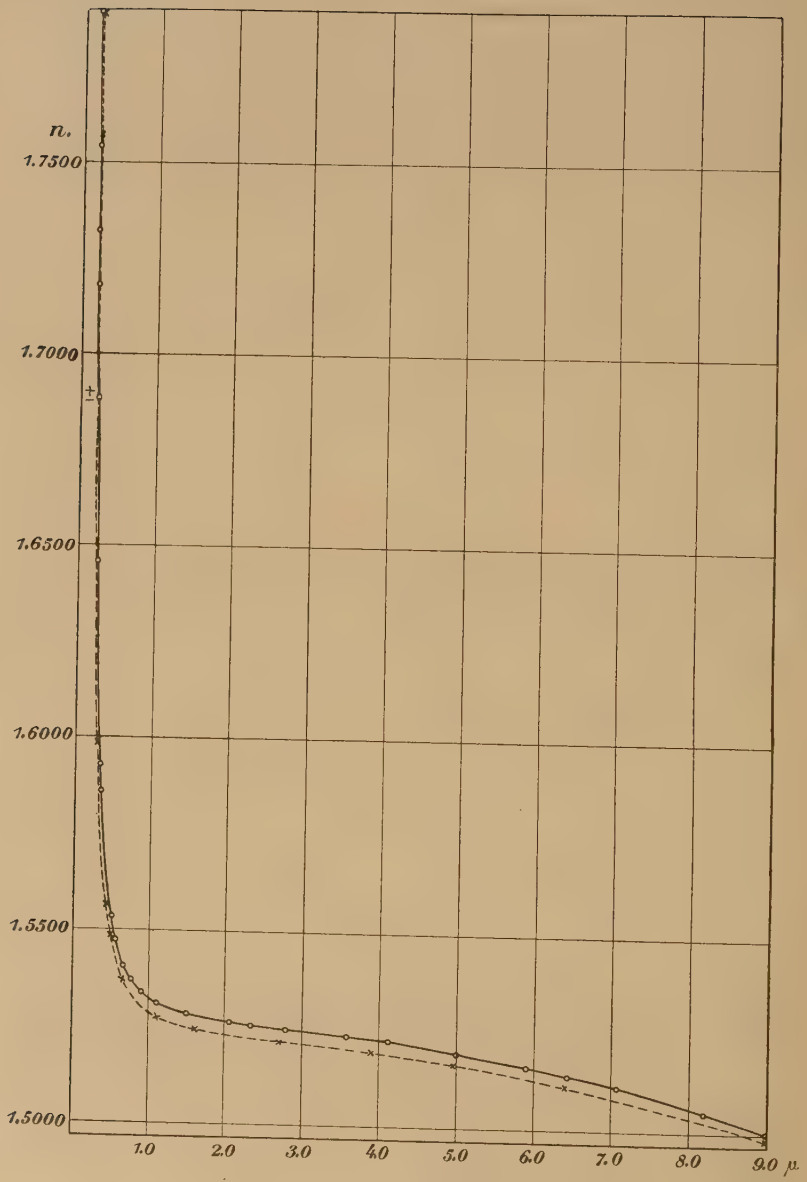


Fig. 7. Steinsalz.

Die Kurven in Fig. 6, 7 und 8 zeigen die Dispersionskurven von Flußspat, Steinsalz und Sylvin bei Zimmertemperatur und (die gestrichelte Kurve) bei einer Temperaturerhöhung von

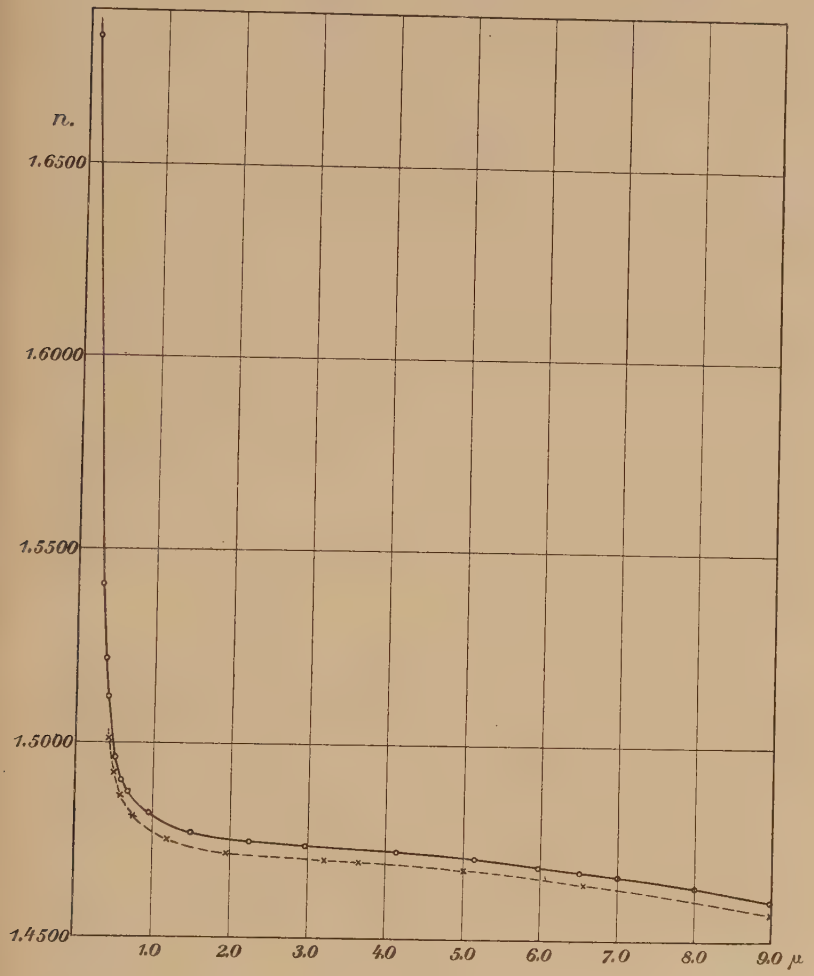


Fig. 8. Sylvin.

100° C. Aus diesen Kurven kann man erkennen, daß die Dispersion durch die Temperaturerhöhung geändert wird, und zwar so, daß sie bei allen drei Substanzen im Ultraviolett

und im sichtbaren Gebiet vergrößert, im Ultrarot aber verringert wird.

1 und 2 seien ultrarote Linien,
3 eine rote Linie im sichtbaren Spektrum,
4 eine blaue Linie im sichtbaren Spektrum,
5, 6 und 7 ultraviolette Linien.

Am meisten wird die ultrarote Linie 2 nach links, also nach längeren Wellen zu, verschoben, welche dem sichtbaren Gebiet dicht benachbart ist; die weit im Ultrarot liegende 1 etwas weniger. Die Dispersion wird also im Ultrarot etwas verringert; im sichtbaren Gebiet erleidet 3 eine größere Verschiebung als 4, die Dispersion wird also etwas vergrößert; im Ultraviolett wird 5 etwas nach links, 6 gar nicht und 7 nach rechts verschoben, wenn man weit genug in das Ultraviolett hineingeht; die Dispersion im Ultraviolett wird also stark vergrößert. Die Gesamtdispersion von 0,2 bis 9 μ wird also jedenfalls auch vergrößert.

Es ist bekannt, daß der Verlauf der Dispersionskurve einer Substanz durch Lage und Stärke der Absorptionsgebiete bestimmt wird. Je mehr man sich einem solchen Gebiete nähert, desto mehr wächst die Dispersion. Dies drückt sich in der Dispersionskurve durch einen steileren Anstieg der Kurve aus.

Die gestrichelten Kurven, welche für eine Temperaturerhöhung von 100° gelten, zeigen im Ultraviolett einen steileren Anstieg als bei Zimmertemperatur; das ultraviolette Absorptionsgebiet wird also durch Temperaturerhöhung dem sichtbaren Gebiet wahrscheinlich näher gerückt, oder auch möglicherweise verstärkt.

Die Abnahme der Dispersion im Ultrarot läßt darauf schließen, daß das Absorptionsgebiet im Ultrarot mit steigender Temperatur entweder auch nach längeren Wellen zu verschoben wird oder seine Form verändert, und zwar so, daß es mit steigender Temperatur breiter, also bei tiefen Temperaturen

schärfer würde. Möglicherweise kann auch beides gleichzeitig der Fall sein.

Es wäre allerdings auch der Gedanke noch möglich, daß die Abnahme des Temperaturkoeffizienten im Ultrarot auf folgende Weise erklärt werden könnte: Die Verminderung der Dichte des Mediums mit steigender Temperatur bewirkt eine Abnahme des Brechungsexponenten. Der Einfluß der Verrückung des ultravioletten Absorptionsgebietes, der sich darin zeigt, daß er den Brechungsexponenten zu erhöhen sucht, wie Pulfrich gezeigt hat, würde dann am Anfang des ultraroten Gebietes aufhören und nur die Dichte noch der einzige wirksame Faktor sein, der den weiteren Verlauf der Temperaturkoeffizienten bestimmt. Daß diese Annahme aber nicht richtig sein kann, geht erstens daraus hervor, daß die durch die thermische Ausdehnung der Prismen hervorgerufene Änderung der Brechungsexponenten quantitativ nicht mit der beobachteten Änderung übereinstimmt — erstere ist nämlich viel größer — und, daß zweitens für alle drei untersuchten Substanzen die Differenzen zwischen den $\Delta\mathfrak{N}$, die aus der thermischen Ausdehnung berechnet worden sind und denjenigen, die experimentell gefunden worden sind, mit wachsender Wellenlänge immer größer werden, obwohl auch die berechneten Werte mit zunehmender Wellenlänge abnehmen. Die Dichteänderung ist also auch im Ultrarot nicht allein maßgebend, sondern man muß notwendig noch eine Veränderung oder Verrückung des ultraroten Absorptionsgebietes nach längeren Wellen annehmen. Letzteres, d. h. eine Verrückung, würde im Einklang mit den Beobachtungen der Herren Rubens und Ladenburg [1]) sein, welche beobachteten, daß die Reflexionsmaxima von Äthylalkohol im langwelligen Gebiet mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen hin verschoben werden. Auch Hr. Paschen fand bei Kohlensäure und Wasserdampf ein Wandern der ultraroten Emissionsmaxima mit steigender Temperatur nach längeren Wellen zu. [2]) Desgleichen beobachtete Hr. Koenigsberger [3]) — allerdings nur im sichtbaren

1) H. Rubens u. E. Ladenberg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1908. p. p. 1140.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

3) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 4. p. 796. 1901.

Gebiet — bei Flintglas und einigen gefärbten Gläsern eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach längeren Wellen, Hr. Retschinsky [1]) dasselbe für anorganische Salze im geschmolzenen Zustand. Es mögen nun noch die aus der thermischen Ausdehnung der Prismen berechneten Werte folgen. Zur Berechnung derselben werden drei verschiedene Formeln verwendet:

$$\text{(I)}\ \frac{n-1}{d} = \text{const.},\quad \text{(II)}\ \frac{n^2-1}{d} = \text{const.},\quad \text{(III)}\ \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{const.}$$

Hieraus folgen:

$$\text{(I)}\qquad \Delta n = -(n-1).3\alpha,$$

$$\text{(II)}\qquad \Delta n = -\frac{n+1}{2n}(n-1).3\alpha,$$

$$\text{(III)}\qquad \Delta n = -(n^2+2).\frac{n+1}{2n}(n-1).\alpha.$$

(II) gibt die kleinsten Werte für $\Delta\mathfrak{N}$, die sich am meisten den experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten nähern. Die berechneten Werte sind daher alle nach Formel (II) berechnet. Für die kubischen Ausdehnungskoeffizienten [2]) werden folgende Werte eingesetzt:

Flußspat	Steinsalz	Sylvin
$3a = 0{,}_{14}\ 19115$	$0{,}_{13}\ 12117$	$0{,}_{13}\ 11408$

Flußspat

beob.	ber.	Rest
0,193 μ — 0,530	— 2,395	+ 1,865
0,340 „ — 1,070	— 2,170	+ 1,100
0,589 „ — 1,193	— 2,111	+ 0,918
0,9 „ — 1,136	— 2,093	+ 0,957
1,25 „ — 1,132	— 2,083	+ 0,951
2,0 „ — 1,035	— 2,065	+ 1,030
4,2 „ — 0,932	— 2,007	+ 1,075
5,3 „ — 0,921	— 1,945	+ 1,024
6,5 „ — 0,884	— 1,884	+ 1,000

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 27. p. 100.
2) C. Pulfrich, l. c., u. Landolt-Börnstein, Tabellen.

Steinsalz

	beob.	ber.	Rest
0,214 μ	+ 0,712	− 6,997	+ 7,709
0,340 „	− 3,184	− 5,789	+ 2,605
0,589 „	− 3,733	− 5,433	+ 1,700
1,6 „	− 3,664	− 5,292	+ 1,628
2,7 „	− 3,535	− 5,266	+ 1,731
3,96 „	− 3,390	− 5,269	+ 1,879
4,96 „	− 3,281	− 5,232	+ 1,932
6,4 „	− 3,241	− 5,171	+ 1,930
8,85 „	− 2,523	− 5,049	+ 2,526

Sylvin

	beob.	ber.	Rest
0,589 μ	− 3,641	− 4,674	1,033
1,4 „	− 3,646	− 4,506	0,860
3,2 „	− 3,608	− 4,534	0,926
4,0 „	− 3,475	− 4,525	1,050
6,55 „	− 3,330	− 4,480	1,150
8,85 „	− 3,114	− 4,421	1,307

Die in der Kolonne „Rest“ stehenden Werte geben ein Bild von dem Einfluß der Absorption.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten ΔN sind im Ultrarot bei dem Flußspat verhältnismäßig am größten, beim Sylvin am kleinsten. Es kann dies sehr wohl damit im Zusammenhang stehen, daß der ultrarote Absorptionsstreifen bei dem Flußspat dem beobachteten Spektralgebiet viel näher liegt, als bei dem Steinsalz und insbesondere bei dem Sylvin. Eine Verschiebung bzw. Veränderung des ultraroten Absorptionsstreifens wird sich also hier bei dem Flußspat viel stärker geltend machen, als bei den übrigen Substanzen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten im Ultrarot an Flußspat bis 6,5 μ, an Sylvin und Steinsalz bis 9 μ (21 μ) untersucht. Dieselben sind, wie im sichtbaren Gebiet, negativ; ihre absoluten Beträge nehmen aber im Gegensatz zum sichtbaren Gebiet mit zunehmender

Wellenlänge langsam ab. Zur Erklärung der Abnahme muß man außer der durch die Dichteänderung hervorgerufenen Änderung des Brechungsexponenten noch eine Einwirkung des ultraroten Absorptionsgebietes annehmen; diese besteht darin, daß dasselbe sich bei Erwärmung entweder nach längeren Wellen hin verschiebt oder in der Form so verändert, daß es bei höheren Temperaturen weniger scharf wird. Die erste der beiden Möglichkeiten ist wahrscheinlicher. Doch kann möglicherweise auch beides gleichzeitig der Fall sein.

Anhang.

Im Anschluß an die Messungen zwischen Zimmertemperatur und 100° C wurden noch einige ergänzende Messungen bei tiefen Temperaturen vorgenommen, welche bezweckten, die Werte der Temperaturkoeffizienten bei Zimmertemperatur zu ermitteln, da diese vor allem praktisches Interesse besitzen, und nicht mit genügender Genauigkeit direkt durch geringe Temperaturerhöhung festgestellt werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen tragen jedoch noch provisorischen Charakter. Es sollen noch genauere Untersuchungen über die Veränderung des Temperaturkoeffizienten folgen.

Zum Zwecke dieser Messungen wurde die vorher beschriebene Zweispektrometermethode für einige Bestimmungen an Flußspat im langwelligen Gebiet angewandt und für einige Beobachtungen im sichtbaren Gebiet das bereits erwähnte Spektrometer von Schmidt und Hänsch benutzt.

Zur Abkühlung der Prismen (Fig. 9) wurden dieselben Prismen wie bisher in einen doppelwandigen Kühlkasten gesetzt, welcher an den für den Strahlengang freigelassenen Öffnungen durch doppelte Glimmerscheiben verschlossen war. Die beiden so gebildeten Kammern wurden elektrisch geheizt; außerdem wurde durch sie noch getrocknete warme Luft hindurchgesaugt. Der innere Raum, in dem sich das Prisma befand, wurde ebenfalls mit trockener Luft vollgesaugt. Auf diese Weise sollte nach Möglichkeit jede Bildung von störendem Feuchtigkeitsniederschlag verhindert werden. Trotzdem konnte nicht

immer ein Beschlagen der einen äußeren Glimmerscheibe vermieden werden, da die eine der Glimmerkammern in Rücksicht auf die Konstruktion des benutzten Spektrometers ziemlich kurz gehalten werden mußte. Aus Fig. 9 wird die Anordnung zum Kühlen des Prismas leicht ersichtlich.

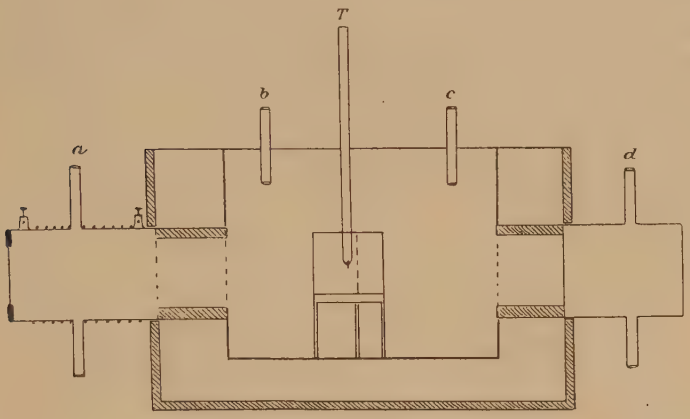


Fig. 9.

Die Temperatur des Prismas wurde mit einem an das Prisma geführten Eisenkonstantan-Thermoelement T bestimmt.

Es wurden an Flußspat Messungen an der D-Linie, bei 0,98 μ und bei 2,98 μ gemacht, bei Sylvin nur an der D-Linie. An Steinsalz konnten leider noch keine Messungen vorgenommen werden, da der einfallende Lichtstrahl durch das Prisma (ein 60° Prisma) zu sehr abgelenkt wurde, als daß er aus dem Kühlkasten wieder hinaus gelangen konnte.

Die gefundenen Werte sind folgende:

Flußspat

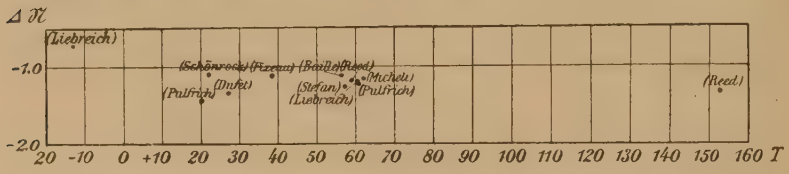
	ΔN	$\Delta \mathfrak{N}$
D = 0,589 μ	= 0,62 (−13,5°)	0,785
0,98 „	= 0,61 (− 7)	0,77
2,98 „	= 0,84 (− 1)	0,99

Sylvin

D = 0,589 μ	= 1,87 (+ 3°)	2,03
„ „	= 2,9 (+15)	3,04

Aus diesen Werten für ΔN und denen für höhere Temperaturen ergibt sich, daß man als Werte von ΔN bei Zimmertemperatur für Flußspat ungefähr $-0{,}7$ und für Sylvin ungefähr $-2{,}6$ annehmen kann, vorausgesetzt, daß die Werte sich linear mit der Temperatur ändern.

Fig. 10 gibt eine Übersicht über die bisher bei Flußspat für verschiedene Temperaturen von den verschiedensten Beobachtern an der D-Linie gefundenen Werte. Für Steinsalz



Pulfrich	1,206	(60,5°)
Liebreich	1,215	(60,5)
Reed	1,196	(58,5)
Micheli	1,193	(61,25)

Fig. 10. Flußspat. D-Linie.

und Sylvin liegen, außer einer Messung von Hrn. Paschen für Steinsalz, keine Messungen bei niedrigeren Temperaturen als durchschnittlich 60° C vor. Man sieht, daß der von mir gefundene Wert für Flußspat von $\Delta N = 0{,}62$, für $T = -13°$ C sich eher mit den von Fizeau und Hrn. Schönrock gegebenen Werten in Einklang befindet, als mit den Werten der anderen Beobachter.

Zum Schluß möchte ich nicht vergessen, nochmals Hrn. Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Rubens für seine Leitung und sein Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Desgleichen fühle ich mich den Herren Dr. von Baeyer und Dr. Regener und dem leider zu früh verstorbenen Dr. Erich Ladenburg zu Dank verpflichtet.

Literatur,

betreffend die Veränderung des Brechungsexponenten fester isotroper Körper durch Temperaturänderungen.

1. F. Rudberg, Pogg. Ann. **26.** p. 291. 1832 (Kalkspat, Quarz, Aragonit).
2. H. Fizeau, Ann. d. chim. et phys. (3) **66.** p. 429. 1862; Pogg. Ann. **119.** p. 87. 1863 (Flußspat, Gläser, Kalkspat).
3. J. B. Baille, Ann. du conserv. d. arts et métiers **7.** p. 212. 1867 (Flußspat. Steinsalz, Quarz, Diamant, Alaun).
4. J. Stefan, Wien. Ber. (2) **63.** p. 239. 1871 (Alaun, Flußspat, Steinsalz, Sylvin, Gläser).
5. Arzrumi, Groths Zeitschr. f. Krist. **1.** p. 165. 1877 (Schwerspat, Coelestin, Anglesit).
6. Ch. S. Hastings, Astron. Nachr. Nr. 2501 u. american. Journ of sc. (3) **15.** p. 269. 1878 (Gläser).
7. G. Müller, Publ. d. astrophys. Obs. zu Potsdam (16) 4. p. 151. 1885 (Kalkspat, Quarz, Gläser).
8. F. Vogel, Wied. Ann. **25.** p. 87. 1886 (Kalkspat, Gläser).
9. A. Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 469. 1888 (Metalle).
10. A. Offret, Bull. d. l. soç. franç. d. min. **10.** p. 405. 1890 (Beryll, Phenacit, Kalkspat, Aragonit, Baryt, Topase usw.).
11. H. Dufet, Bull. d. l. soç. minér. de France **7.** p. 182; **8.** p. 187 u. 257 (Quarz, Beryll, Flußspat).
12. N. Lagerborg, Bih. till S. Vet. Akad. Handl. **13.** 1887 (Steinsalz).
13. G. B. Rizzo, Atti di Torino **26.** p. 632. 1891 (Absorption: Didymglas).
14. C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 609. 1892 (Steinsalz, Sylvin, Quarz, Flußspat, Kalkspat. Gläser) u. Wied. Ann. **59.** p. 671. 1896
15. A. Pflüger, Wied. Ann. **58.** p. 493. 1896 (Metalle).
16. E. Reimerdes, Jenaer Diss. 1896 (Quarz).
17. J. O. Reed, Jenaer Diss. 1897. Wied. Ann. **65.** p. 707. 1898 (Kalkspat, Flußspat, Quarz, Gläser).
18. W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** p. 459. 1901 (theoretische Arbeit).
19. J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **4.** p. 796. 1901 (Absorption: Gläser, Platin).
20. F. J. Micheli, Ann. d. Phys. **7.** p. 772. 1902; Arch. néerl. d. sc. exact. et nat. 1901; Arch. d. sc. phys. nat. 1902 (Kalkspat, Quarz, Flußspat, Steinsalz).
21. V. Schumann, Eders Jahrb. f. Photogr. **7.** p. 160. 1893 (Absorption: geschmolzenes AgBr).
22. F. F. Martens, Verh. d. phys. Ges. p. 308. 1904 (amorpher Quarz).
23. F. F. Martens u. Micheli, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **2.** p. 311. 1904 (Quarz, Flußspat).
24. R. A. Houston, Ann. d. Phys. **21.** p. 535. 1906 (Absorption: Gläser, Lösungen; theoretischer Teil).
25. H. Erfle, Ann. d. Phys. **24.** p. 673. 1907 (theoretische Arbeit).

26. W. Kurbatow, Journ. d. russ. phys. Ges. **39.** Chem. T. 1521 bis 1541. 1907 (Abhängigkeit der Körperfarbe von der Temperatur).
27. J. Becquerel, Soç. franç. d. Phys. p. 2. 1907 (Absorption: Kristalle); Physik. Zeitschr. **8.** p. 929. 1907.
28. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **27.** p. 100. 1908 (Absorption: geschmolzene Salze).
29. F. Paschen, Ann. d. Phys. **26.** p. 120. 1908 (Steinsalz).
30. O. Schönrock, Ber. über d. Tätigkeit d. Phys.-Techn. Reichsanstalt p. 52. 1909.
31. H. Erfle, Archiv für Optik **1.** Heft 10. Juli 1908. Zusammenfassung bisheriger Resultate über feste Körper, Flüssigkeiten und Gase; außerdem theoretischer Teil).

Literatur,

betreffend die Veränderung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch Temperaturänderungen.

1. Literaturangabe, Kaysers Handb. d. Spektroskopie **3.** p. 94.
2. E. L. Nichols u. M. C. Spencer, Phys. Rev. **2.** p. 344. 1895 (Absorption von Salzlösungen).
3. G. D. Liveing, Cambr. Transact. **18.** p. 302. 1900 (Absorption von Lösungen).
4. W. N. Hartley, Dublin, Trans. (2) **7.** p. 288. 1900 (desgl.).
5. H. Flatow, Berliner Diss. 1903; Ann. d. Phys. **12.** p. 85. 1903 (Wasser, Schwefelkohlenstoff).
6. R. A. Houston, Ann. d. Phys. **21.** p. 535 (u. a. Lösungen).
7. C. Chéneveau, Compt. rend. **145.** p. 1332. 1907 (Lösungen).
8. F. Rubens u. E. Ladenburg, Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. p. 1140. 1908 (Äthylalkohol).
9. N. Andrejew, Diss. Basel 1909 (Benzol usw., Weinsäurelösungen).

Gase.

1. F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 435. 1893 (Emission erhitzter Gase).

Lebenslauf.

Ich, Erik Liebreich, bin geboren am 28. September 1884 zu Westend bei Berlin als Sohn des vor bald 2 Jahren verstorbenen Professors für Pharmakologie an der hiesigen Universität, Oskar Liebreich, und seiner Ehefrau Mia, geb. Landolt, der Tochter des kürzlich verstorbenen Chemikers Hans Landolt.

Meinen ersten wissenschaftlichen Unterricht erhielt ich bis zu meinem 15. Lebensjahre von einem Hauslehrer, dem von mir hochverehrten Dr. M. Kronenberg, dessen philosophische Schriften und Werke ihn in letzter Zeit den weitesten Kreisen bekannt gemacht haben. Sein anregender und freidenkender Unterricht, den ich mit meinem älteren Bruder zusammen, auf den zahlreichen Reisen, die wir damals unternahmen, genossen habe, wird mir stets unvergeßlich sein. Ich trat dann in das Kgl. französische Gymnasium in Berlin ein, welches ich im Frühjahr 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Die Jahre auf diesem Gymnasium sind die unglücklichsten meines bisherigen Lebens gewesen. Nachdem ich das erste Semester in Berlin zugebracht hatte, wo ich die Vorlesungen der Professoren: Dessoir, Drude, Landolt und Lasson hörte und im pharmakologischen Institut bei Prof. Spiegel das chemische Praktikum mitgemacht hatte, bezog ich die Universitäten Straßburg und München; alsdann kehrte ich wieder nach Berlin zurück und hörte bei den Professoren: von Baeyer, Hettner, Ladenburg, Löb, Nernst, Planck, Riehl, Rubens und Wehnelt. Allen diesen Herren, insbesondere aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rubens, bin ich für die Förderung, welche sie mir zuteil werden ließen, zu großem Dank verpflichtet.